

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-040853

(43)Date of publication of application : 12.02.1999

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 09-196025

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 22.07.1997

(72)Inventor : MIKI HISAYUKI

**(54) MANUFACTURE OF LIGHT-TRANSMITTING ELECTRODE OF LIGHT-EMITTING SEMICONDUCTOR DEVICE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To stably realize a contacting surface which has a low ohmic contact resistance by a method, wherein a metal thin film layer of alloy which contains a metal selected from among specific metals is formed on the surface of a semiconductor, and the metal thin film is thermally treated in an oxygen-containing atmosphere.

**SOLUTION:** A thin film formed of an alloy of a first metal, low in reactivity with respect to oxygen and a second metal which formed a light-transmitting metal oxide reacting on oxygen is provided to the surface of a semiconductor and is thermally treated in an oxygen-containing atmosphere to form a metal oxide film, and a separated electrode structure is formed on the metal oxide film. The first metal is selected from among Au, Pt, and Pd. The second metal is selected from among Ni, Ti, Sn, Cr, Co, Zn, Cu, Mg, and In. Through this setup, an electrode which is satisfactory in electrical contact properties can be manufactured stably. A thin metal film layer is set as thick as 1 to 1000 nm.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

08.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3230463

[Date of registration]

14.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-40853

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 33/00

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

E  
C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-196025

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月22日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 三木 久幸

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社秩父研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 発光半導体素子用透光性電極の作製方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体発光素子用の透光性の電極において、電気特性を改善された、オーミック性でより小さな接触抵抗の接触面を安定して実現する事ができ、かつ、広い範囲の熱処理温度で透光性の電極を安定して簡便に作製することのできる透光性電極の作製方法を提供する。

【解決手段】 本発明の発光半導体素子用透光性電極の作製方法は、半導体表面上に、Au、Pt、Pdのうちから選ばれた少なくとも1種類の金属と、Ni、Ti、Sn、Cr、Co、Zn、Cu、Mg、Inのうちから選ばれた少なくとも1種類の金属とを含有する合金からなる金属薄膜層を形成する第1の工程と、該金属薄膜層を酸素を含む雰囲気中で熱処理する第2の工程とを含む。特に、半導体をGa N系化合物半導体とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体表面上に、Au、Pt、Pdのうちから選ばれた少なくとも1種類の金属と、Ni、Ti、Sn、Cr、Co、Zn、Cu、Mg、Inのうちから選ばれた少なくとも1種類の金属とを含有する合金からなる金属薄膜層を形成する第1の工程と、該金属薄膜層を酸素を含む雰囲気中で熱処理する第2の工程とを含む発光半導体素子用透光性電極の作製方法。

【請求項2】 前記第1の工程において、金属薄膜層は1nm以上1000nm以下の膜厚となるように形成されることを特徴とする請求項1記載の発光半導体素子用透光性電極の作製方法。

【請求項3】 前記第2の工程を酸素を1ppm以上含む雰囲気内で行うことを特徴とする請求項1乃至2記載の発光半導体素子用透光性電極の作製方法。

【請求項4】 前記第2の工程において、熱処理は300℃以上の温度で1分以上行うことを特徴とする請求項1乃至3記載の発光半導体素子用透光性電極の作製方法。

【請求項5】 半導体がGaN系化合物半導体であることを特徴とする請求項1乃至4記載の発光半導体素子用透光性電極の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、発光半導体素子に用いられる電極に係わり、特に発光半導体素子用の透光性電極の作製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、短波長発光素子用の半導体材料としてGaN系化合物半導体材料が注目を集めている。GaN系化合物半導体は、サファイア単結晶を始めとして種々の酸化物基板やIII-V族化合物を基板として、その上に有機金属気相化学反応法(MOCVD法)や分子線エピタキシー法(MBE法)等によって形成される。サファイア基板等の電気的に絶縁体である基板を用いた発光素子では、GaAs、GaP等の半導体基板を使用した発光素子とは異なり、基板裏面に電極を設けることができない。よって、正、負一対の電極を発光素子の同じ面に形成する構造となっている。

【0003】 また、GaN系化合物半導体材料を用いた発光素子は、その特性として横方向への電流拡散が小さい。これは、エピタキシャル結晶中に基板から表面へ貫通する転位が多く存在することが原因であると考えられるが、詳しいことは判っていない。この特性のため、発光素子に電極を形成して通電発光させた場合でも、発光領域は電極直下に限定され電極の周囲には広がりにくい。したがって、発光領域は電極直下に限られ、発光素子の光の取り出し面を電極形成面側とした場合、従来の不透明な電極では発光は電極そのものに遮られて上方には取り出されず、発光強度が思うように向上しなかつ

た。

【0004】 上記の問題点を解決するために、光取り出し面に形成された電極を素子の表面のほぼ全面に形成された非常に薄い金属よりなる透光性の電極とし、電極を通して上面から発光を取り出すという素子構造に関する技術が開示されている(特開平6-314822)。この特許公開公報には、電極材料として例えばAu、Ni、Pt、In、Cr、Ti等を使用し、蒸着した金属薄膜を500℃以上の温度で熱処理することにより金属の昇華を引き起こし、膜厚を0.001μm~1μmと薄くすることにより透光性を持たせることができることが記載されている。

【0005】 また、外部量子効率に優れた発光素子を得ることを目的として、金属薄膜よりなる層と酸化物を含む透明導電膜よりなる層とからなる電極を用いる技術も公開されている(特開平9-129919)。この公開特許には、酸化物を含む透明導電膜よりなる層の形成方法は規定されていないが、実施例ではいったん第1の層を形成後第2の層を蒸着により形成している。

【0006】 またこれとは別に、電極のオーミック性の改善、低抵抗化、接合強度の向上を目的として、p層の表面上にNiなどからなる第1の層及びその上にAuなどからなる第2の層を形成して、熱処理によって深さ方向の元素の分布を反転させて、表面側からNi、Auの順序に元素が存在するように構成させるという技術が公開されている(特開平9-64337)。この特許公開公報には、第1の層としてNi、Fe、Cu、Cr、Ta、V、Mn、Al、Agなどが使用でき、第2の層としてPd、Au、Ir、Ptなどが使用できるとされている。

【0007】 また、半導体素子用の電極として半導体側から順にNi、Auを積層しておきこれを400℃以上の温度で熱処理することで、Niが半導体/電極金属界面の界面汚染層を破壊しより多くの電流を流すことが可能になるため、ブレークダウン電圧が減少するとする文献も発表されている(J.T.Trexler et al. Materials Research Society Symposium Proceedings 449(1997) 1091-1096)。この文献には、熱処理温度を600℃近くまで上げるとAu層に対するNiの拡散が激しくなり、NiがAu層を通り抜けて電極表面で酸化される事が記述されている。

【0008】 これらに対して我々は、容易に電極の透光性を実現可能とするとともに金属酸化物層に保護膜としての機能を持たせ、オーミック接触実現を目的とした熱処理の際のボールアップをはじめとするプロセス中のダメージから透光性金属薄膜を保護する目的で、電極を半導体に接するオーミック接触を実現する金属の層と、その上の透光性の金属酸化物の層で構成するという技術を開発した(特願平9-118315)。またこの発明の中で、容易に透光性を実現する方法として、半導体基板

上に順に半導体と良好なオーミック接触を実現する金属と熱処理により酸化して透明な金属酸化物となる金属を積層し、酸素を含む雰囲気中で熱処理するという金属/金属酸化物の積層構造の作製方法の技術を開発した。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】前記のように、一般にGa<sub>2</sub>N系化合物半導体を用いた発光素子の光取り出し面に形成される電極には、発光素子からの光に対する透光性と低抵抗なオーミック接触の実現が要求される。このような透光性と低抵抗なオーミック接触を実現する電極のためには、我々が特願平9-118315で既に述べたように、電極を半導体に接するオーミック接触を実現する金属の層とその上の透光性の金属酸化物の層で構成することが望ましい。ここで本明細書では、半導体に接してオーミック接触を形成する酸素と反応しにくい金属を第1の金属、熱処理によって酸化され透光性の金属酸化物となる金属を第2の金属と呼ぶこととする。

【0010】上記の透光性電極として金属/金属酸化物の層構造薄膜を形成する方法として、我々は、半導体側から順に第1の金属、第2の金属を積層し、酸素を含む雰囲気中で熱処理して透光性の電極とする方法（特願平9-118315）を提案した。また、同様の構造の電極を形成した例として、前記のJ. T. Trexler et al. Materials Research Society Symposium Proceedings 449 (1997) 1091-1096 には、半導体表面に第2の金属の薄膜と第1の金属の薄膜を順に形成して熱処理し、オーミック性の良好な電気接触を実現する方法が記載されている。

【0011】しかしながら、まず、半導体側から順に第1の金属、第2の金属を積層した薄膜を熱処理して透明な電極とした場合、電極と半導体との間のオーミック接触が得られないなど、作製した電極と半導体間の電気特性が安定しないことがしばしば見られた。また、オーミック接触が得られた場合でも、接触抵抗の値が安定しない事がしばしば発生した。

【0012】その原因の一つは、半導体表面に存在する酸化物の層にあると思われる。空気に曝された半導体表面には、酸化物の層が形成される事が知られている。この酸化膜は空気に曝されて数秒で形成されるため、化学的な前処理によって取り除いてもすぐに再生される。酸素との反応性が高い第2の金属を電極材料として用いる場合、第2の金属の薄膜を半導体表面に形成して熱処理を施せば、酸化物層が電極の金属材料との化学反応によって破壊され、金属と半導体が直接接触することにより電気特性が向上する事が知られている。しかし、Auなどに代表される酸素との反応性が低いイオン化エネルギーの大きな第1の金属（貴金属）を電極として使用した場合、このような酸化物の層を破壊する効果は期待できず、半導体と金属は酸化物の層を介して接触する。このことが、Auなどの第1の金属を半導体に接する電極と

して用いた場合の電極の接触特性の不安定さの原因と思われる。

【0013】これに対して、例えば第2の金属からなる薄膜を半導体表面に接して形成し、その後第1の金属からなる薄膜を形成し、熱処理によって電極を形成した場合には、上記の様な機構により反応性の高い第2の金属が半導体表面の酸化物層を破壊し、オーミック性の良好な接触が得られる。さらに前述のJ. T. Trexler 氏による公知例には、基板上にNi、Auの順で積層した電極を熱処理した場合、良好な電気接触が得られると共にNiはAu層を通り抜けて拡散し、電極表面で酸化される事が記載されている。なお、本明細書の分類に従えば、Niは第1の金属、Auは第2の金属に分類される。

【0014】我々の検討によれば、上記のように半導体基板上に第2の金属、第1の金属の順で薄膜を形成した場合にも、熱処理後には半導体側から第1の金属、第2の金属を含む金属酸化物という第1の金属、第2の金属の順に積層して熱処理した場合と同じ層構造が形成されることが判った。この時、第2の金属層が金属酸化物層となった事により電極薄膜は透光性を発現した。しかしながら、このような順の積層方法を用いた場合には、熱処理の温度が低い場合には、充分な透光性が得られなかった。特に500℃以下の温度では、充分な透光性を安定して発現させることはできなかった。この原因は、半導体側に積層した金属が電極層表面まで拡散するのに高い熱処理温度を必要とするためと思われる。

【0015】従って、本発明の目的は、半導体発光素子用の透光性の電極において、基板側から第1の金属、第2の金属の順で金属膜を形成して熱処理する方法よりも電気特性を改善された、オーミック性でより小さな接触抵抗の接触面を安定して実現する事ができ、かつ、基板側から第2の金属、第1の金属の順で金属膜を形成して熱処理する方法よりも広い範囲の熱処理温度で透光性の電極を安定して簡便に作製することのできる透光性電極の作製方法を提供する事にある。

#### 【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、半導体表面上に、Au、Pt、Pdのうちから選ばれた少なくとも1種類の金属と、Ni、Ti、Sn、Cr、Co、Zn、Cu、Mg、Inのうちから選ばれた少なくとも1種類の金属とを含有する合金からなる金属薄膜層を形成する第1の工程と、該金属薄膜層を酸素を含む雰囲気中で熱処理する第2の工程とを含む発光半導体素子用透光性電極の作製方法である。

【0017】特に本発明は、前記第1の工程において、金属薄膜層は1nm以上1000nm以下の膜厚となるように形成されることを特徴とする。また特に本発明は、前記第2の工程を酸素を1ppm以上含む雰囲気内で行うことを特徴とする。また特に本発明は、前記第2の工程において、熱処理は300℃以上の温度で1分以

上行うことを特徴とする。また特に本発明は、半導体がGaN系化合物半導体であることを特徴とする。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】本発明に係わる発光半導体素子用透光性電極の作製方法は、酸素との反応性の低い第1の金属と、酸素と反応して透光性の金属酸化物を形成する第2の金属との合金からなる薄膜を半導体表面上に形成し、酸素を含む雰囲気中で熱処理することにより、第2の金属の酸化を引き起こして薄膜表面に金属酸化膜を形成させ、結果として半導体に接した第1の金属からなる層と、その表面を覆う透光性の第2の金属の酸化物からなる金属酸化膜に分離された電極構造を形成する点に特徴がある。

【0019】半導体表面に形成された合金薄膜は、その成分として酸素との反応性の高い第2の金属を含んでいるので、熱処理に際して半導体表面の酸化物層を破壊し、第1の金属と半導体との接触の電気特性を良好にする。同時に、第2の金属は電極層表面に拡散して気相雰囲気中の酸素と反応し、透光性の金属酸化物となって電極層表面に固定される。

【0020】また、金属薄膜を熱処理によって酸化させて透光性の酸化物とする透光性電極の作製方法において、本発明に係わる合金からなる単層薄膜を形成して熱処理により透光性とする方法は、基板側から、酸化して透光性の酸化物となる第2の金属の層、半導体とのオーミック接触を形成するための第1の金属からなる層を順に形成しておき、これを熱処理して第1の金属を半導体表面にまで拡散させ、同時に第2の金属を酸化して透光性を発現させる方法よりも、より広い範囲の熱処理温度で安定して透光性とする事が可能である。

【0021】例えば第1の金属としてAuを、また第2の金属としてNiを選択して行った我々の検討によれば、熱処理温度を550℃とした場合には、基板側からNi、Auの積層順で形成した金属薄膜でも、本発明で開示した技術に基づいてAuNi合金を形成した金属薄膜でも、蒸着直後はともに10%であった透過率が熱処理後は50%に上昇した。しかし、熱処理温度を450℃とした場合には、Ni/Auの金属薄膜では熱処理後も30%までしか上昇しなかったのに対し、AuNi合金で形成した金属薄膜では熱処理後の透過率が50%まで上昇した。

【0022】半導体の導電型がp型、n型の別に係わらず、半導体に接触させる層を形成するための第1の金属は、良好なオーミック接触を得ることができる金属であるAu、Pt、Pdから選ぶことができる。また、これらの金属の内の少なくとも2種類を組み合わせた合金を用いてもよい。

【0023】一方、第2の金属としては、熱処理により酸化されて金属酸化物となった時に、比較的透光性に優れる酸化物を形成するNi、Ti、Sn、Cr、Co、

Zn、Cu、Mg、Inよりなる群より選ばれた少なくとも1種類の金属を用いることができる。特に、第2の金属を含む酸化物の中でも透光性であることが広く知られているのは、NiO、TiO<sub>2</sub>、SnO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、ZnO、Cu<sub>2</sub>O、MgO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などであり、熱処理後にこれらの金属酸化物となるような膜形成条件、熱処理条件を選ぶことが重要である。

【0024】特に本発明においては、半導体表面に接して、AuとNiの合金よりなる金属薄膜を形成することが望ましい。なぜなら、Auは一般に薄膜とした場合に透光性を示すことが知られており、貴金属であって酸素との反応性も小さいため、第2の金属として好適である。また、Niは半導体表面に形成して熱処理すると、半導体表面の汚染層を破壊して接触特性を良好にする事が知られている上に、酸化されて透光性の金属酸化物であるNiOとなるため、第1の金属として好適である。更に、AuとNiは一般に規則合金として知られる合金を形成するからである。

【0025】また本発明の発光半導体素子用透光性電極の作製方法において、特に、前記第1の金属と第2の金属の合金からなる層を、膜厚が1nm以上1000nm以下であるように形成することが好ましい。1000nm以上の膜厚では、薄膜に含まれる第2の金属を均一に酸化することが困難であり、熱処理によって透光性の発現が不安定である。一方、1nm以下の膜厚では薄膜の強度が弱く、ハンドリング時のダメージが多くなる。また上記発光半導体素子用透光性電極の製造方法において、特に、熱処理後の前記第1の金属よりなる層の膜厚が1nm以上500nm以下となるようにすることが特に好ましい。金属層の膜厚が1nm以下では、電極そのものの抵抗が高く、また電極層の電流密度が高くなるため長時間の使用による損傷が激しく、実用には適さない。一方、金属層の膜厚が500nm以上になると、ほとんどの金属は透光性を持たない。また上記発光半導体素子用透光性電極の製造方法において、熱処理後の前記第2の金属の金属酸化物よりなる層の膜厚が1nm以上1000nm以下となるようにすることが特に好ましい。金属酸化物層の膜厚が1nm以下では、保護膜として有効でない。一方、1000nm以上となると、湿式エッチングなどによる加工が困難になる。

【0026】第1の金属の膜厚は、透光性を得るために1nmから500nmの範囲の膜厚、その中でも金属に固有の物性値である吸光係数から計算して光の透過率が10%から90%を実現するような膜厚に制御して形成されることが好ましく、また、第2の層の膜厚は透光性を実現し、保護膜としての機能に優れ且つ透光性の良好な1nmから1000nmの範囲になることが好ましい。

【0027】本発明では透光性の電極を、前記第1の金属と前記第2の金属の合金からなる薄膜層を形成する第

1の工程の後に、酸素を含む雰囲気中で熱処理することにより合金からなる薄膜層の中の第2の金属を酸化する第2の工程を行うことによって作製することができる。酸素を含む雰囲気とは、酸素ガス( $O_2$ )や水蒸気( $H_2O$ )等を含む雰囲気である。特に、酸素を含む雰囲気としては、酸素ガス( $O_2$ )を含む雰囲気を用いることが、雰囲気中の酸素濃度を所望の値に精度良く制御できるため好ましい。

【0028】熱処理雰囲気中の酸素の濃度については、酸化しようとする第2の金属の性質に応じて決定する必要がある。しかしながら、熱処理の雰囲気中の酸素濃度を変えて行った我々の検討によれば、酸素原子をどのような分子として導入しても、熱処理雰囲気中の酸素濃度が1ppm以下の条件では、電極薄膜が安定して透光性を発現することはなかった。よって、本発明においては、上記発光半導体素子用透光性電極の作製方法において、特に前記熱処理の工程において熱処理の雰囲気内に酸素を1ppm以上含むことが望ましい。さらに好ましくは、熱処理の雰囲気内の酸素は1~25%とする。酸素が1%以下であると第2の金属の酸化に長時間必要となる場合があり、一方酸素が25%以上であると熱処理の過程でGaN系化合物半導体がダメージを受ける場合がある。

【0029】また本出願に係わる発明は、上記発光半導体素子用透光性電極の作製方法において、特に前記第2の工程において、熱処理は300℃以上の温度で1分以上行うことを特徴とする。すなわち、上記の発光半導体素子用電極の作製方法とは、第1の工程で作製した前記第1の金属と前記第2の金属との合金の薄膜を、酸素を含む雰囲気中で温度300℃以上で1分以上熱処理することにより作製することを特徴としている。熱処理の温度及び時間は、第2の金属に応じて選択する必要がある。我々の検討によれば、本発明において使用可能な第2の金属では、300℃以下の温度ではいかに長時間の処理を行ったとしても完全に均一に酸化することはできなかった。処理温度は高い方が安定して金属を酸化できるため、300℃以上のどのような温度を用いても良いが、半導体が分解しないような温度とすることは当然である。また熱処理温度を450℃以上とすると、第2の金属を1時間以内の短時間で均一に酸化できるためさらに好ましい。

【0030】また我々の検討によれば、熱処理を行う時間として1分以下では、上記の範囲で選択される如何なる高温で処理したとしても完全に均一に酸化することはできなかった。よって、熱処理は1分以上行うことが望ましい。また、炉内の圧力は常圧であっても常圧よりも低い圧力であっても構わないが、1 Torr以上であることが望ましい。1 Torr以下の圧力では、熱処理炉内の酸素濃度を高く保つことが困難であり、透光性が安定して発現されないからである。

【0031】また、本発明においては、第2の工程である第2の金属を酸化させるための熱処理を、電極の接触特性を良くするための熱処理と兼ねることができる。これは、熱処理した際に合金層に含まれる第2の金属が半導体表面に存在する酸化物層と反応し、これを破壊する機能を持つからである。酸化物の層を破壊すると同時に、第2の金属は熱処理雰囲気中の酸素と反応して金属酸化物層として電極層表面に固定され、半導体と第1の金属が直接に接触する金属層が半導体上に形成される。

10 【0032】また本出願に係わる発明は、上記発光半導体素子用透光性電極の作製方法において、特に半導体がGaN系化合物半導体であることを特徴とする。すなわち、本発明に係わる発光半導体素子用透光性電極の作製方法は、発光半導体素子において電極から横方向への電流拡散が小さい、GaN系化合物半導体の場合に特に有効に用いることが出来る。GaN系化合物半導体は一般に $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) で表すことが出来る。

20 【0033】第1の金属と第2の金属の組み合わせは、合金として薄膜を形成できるように適切な組み合わせを選択することが望ましい。ここで、本明細書でいう「合金」とは、原子レベルで混ざり合った金属だけを意味するものではなく、微細な結晶粒の混合物をも指して用いることとする。例えば、共融して合金とならないような金属同士でも、スパッタリングのターゲットとして2種類の金属の混合物を用いれば、2種類の金属微結晶の混合物として基板に付着させることが可能である。このような微結晶の混合物をも含めて、本明細書では「合金」という言葉を用いている。また、第1の工程において形成した合金薄膜における第1の金属と第2の金属の混合の比率は、熱処理後に形成される層構造における各層の膜厚の比率などから逆算して決定することが望ましい。

30 【0034】また、第1の工程において合金薄膜を形成する方法としては、通常の抵抗加熱蒸着法の他、電子線加熱蒸着法、スパッタリング法などを用いることができる。前記第1の金属と前記第2の金属とからなる合金の層からなる電極は、例えば形成したままでは金属光沢を呈する濃い色の膜であるが、熱処理による酸化により第2の金属が酸化して透光性の金属酸化物となり、透光性を示す。

40 【0035】

【作用】本発明の提供する発光半導体素子用電極の作製方法は、半導体層にオーミック接触可能な第1の金属と熱処理によって透光性を有する金属酸化物となる第2の金属との合金薄膜を形成する第1の工程と、これを酸素を含む雰囲気中で熱処理して、合金中の第2の金属を選択的に酸化させて合金から分離し、透光性の酸化膜とする第2の工程とを含むことを特徴とする。熱処理する金属薄膜を合金薄膜とすることにより、半導体表面上に第2の金属、第1の金属の順で薄膜を形成した場合より

も、広い熱処理温度範囲で良好な透光性の電極を安定して簡単に得ることができる。また、金属薄膜を合金薄膜とすることにより、半導体表面の汚染層を破壊する第2の金属が半導体表面に存在し、熱処理の際の化学反応によって半導体表面に形成された酸化物の層を破壊して、電気的な接触特性の良好な電極を安定して製造することができる。

#### 【0036】

##### 【実施例】

(実施例1) 本発明に係わる発光半導体素子用透光性電極の作製方法の一例は、図3の断面図で示すような、サファイア基板上にAlNをバッファ層としてn型GaN層、InGaN層、p型AlGaN層、p型GaN層を順に積層した半導体基板9のp型GaN層上に、Auからなる第1の層10、Niの酸化物からなる第2の層11が形成された電極を形成する作製方法である。なお図3で7はp側電極ボンディング用パッド、8はn側電極である。また図2は、図3で示した発光半導体素子用電極の平面図であり、6で示した部分が本発明に係わる作製方法で形成された透光性電極である。

【0037】図2、図3に示した発光半導体素子用透光性電極は、次の手順で作製した。初めに、公知のフォトリソグラフィ技術を用い、p型GaN層上にAuBe/Au層構造よりなるp側電極ボンディング用パッド7を形成した。続いて、公知のフォトリソグラフィ技術及びリフトオフ技術を用いて、p型GaN層上の透光性電極を形成する領域6にのみ、AuおよびNiの合金からなる合金薄膜層を形成した。合金薄膜層の形成では、まず半導体基板9を真空蒸着機に入れ、p型GaN層上に圧力 $3 \times 10^{-6}$  TorrにおいてAuとNiの合金を蒸着した。蒸着の際には、抵抗加熱用のタングステン製のボートにAuとNiの金属片を体積比率でAu:Ni=2:1となるようにのせた。また、ボートに電流を通じて加熱後金属が溶融した事を確認し、充分混ぜ合う様に時間をかけてから基板とボートの間を遮っていたシャッターを開放して蒸着を開始し、膜厚30nmのAuNi合金電極薄膜を形成した。AuNi合金を蒸着した基板は、真空室から取り出した後通常リフトオフと呼ばれる手順に則って処理し、図2の6で示す形状の薄膜を形成した。このようにしてp型GaN層上には単層の電極薄膜が形成された。この単層の電極薄膜がAuNi合金から成る事は、一般的な薄膜X線回折法を用いて確認した。この薄膜は金属光沢を呈する暗灰色であり、透光性はほとんど見られなかった。

【0038】次に、この基板をアニール炉で熱処理した。熱処理は温度を500℃とし、雰囲気ガスとして20%の酸素ガスを含むアルゴンを流通して、10分間処理した。取り出した基板の透光性電極6は、青味をおびた暗灰色で透光性を示していた。

【0039】上記の方法により作製した透光性電極の波

長450nmの光における透過率は45%であった。なお、透過率および以下に示す薄膜X線回折法測定は、上記と同じ透光性電極を測定用の大きさに形成したもので測定した。熱処理後の透光性電極について、オージェ電子分光法により深さ方向の成分分析を行った。熱処理によって、半導体と接触するほぼ純粋なAuからなる金属の層と表面のNiの酸化物からなる層に分離されていることが判った。オージェ電子分光法により測定し、熱処理後における電極薄膜の各元素の深さ方向プロファイルを図1に示す。図1に示した上記の電極の組成の深さ方向プロファイルより、半導体に接するAuの層にはNiは殆ど含まれていないことが判った。また、Au層中に微量のGaが検出されており、熱処理の初期においてNiによるGa酸化物層の破壊が起きたことを示唆している。また、熱処理前と同様の薄膜X線回折法によって、熱処理後のNiの酸化物からなる第2の層11を評価したところ、第2の層11はNiOと少量のNiよりなることが判った。熱処理後の電極薄膜は、図3に示すようなp型GaN層上の透光性電極を形成する領域にのみ、Auからなる第1の層10およびNiの酸化物からなる第2の層11を有する積層構造を持つ薄膜となった。

【0040】また、電極とGaN界面近くを断面方向からトンネル電子顕微鏡によって観察したところ、像観察および電子線エネルギー分散分光法による分析から、薄膜電極層は、GaN層との界面より20nmまでのAuからなる層と、そこから表面までのNiOからなる層の2層に分離していることが判った。また、GaN層とAu層との界面にはGa酸化物と思われる層は見られなかった。

【0041】その後、ドライエッチングによってn電極を形成する部分のn層を露出させ、露出した部分にAlよりなるn側電極8を形成し、n側電極8のオーミック接触を形成するための熱処理を行った。このようにして電極を形成したウエハを400μm角のチップに切断し、リードフレーム上に載置し結線して発光ダイオードとしたところ、電流20mAにおける発光出力が平均80μW、順方向電圧は2.9Vを示した。また、2インチφの基板から16000個のチップが得られ、発光強度が78μWに満たないチップを取り除いたところ、収率は98%であった。

【0042】(実施例2) 本発明に係わる発光半導体素子用透光性電極の作製方法の別の一例は、図5の断面図で示すような、サファイア基板上にAlNをバッファ層としてp型GaN層、p型AlGaN層、InGaN層、n型GaN層を順に積層した半導体基板9のn型GaN層上に、Ptからなる第1の層10、TiO<sub>2</sub>からなる第2の層11を形成して作製した電極の作製方法である。なお図5で7'はp側電極、8'はp側電極用ボンディングパッドである。また図4は、図5で示した発光半導体素子用電極部の平面図であり、6で示した部分

が本発明に係わる透光性電極である。

【0043】図5、図6に示した発光半導体素子用透光性電極は、実施例1と同様に次の手順で作製した。初めに、公知のフォトリソグラフィ技術を用い、n型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層上にAlよりなるn側電極用ボンディングパッド8'を形成した。続いて、公知のフォトリソグラフィ技術及びリフトオフ技術を用いて、n型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層上の透光性電極を形成する領域6にのみPtおよびTiの合金からなる合金薄膜層を形成した。合金薄膜層の形成では、まず、半導体基板9を真空スパッタ装置に入れ、圧力 $3 \times 10^{-6}$  TorrにおいてPtとTiを体積比にして同量含むPtTi合金をターゲットとして用いて膜厚20nmの電極薄膜を形成した。PtTi合金の薄膜を形成した基板は真空室から取り出した後、通常リフトオフと呼ばれる手順に則って処理し、図4の6で示す形状の薄膜を形成した。このようにして、n型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層上にはPtTi合金からなる金属薄膜が形成された。この薄膜は金属光沢を呈する銀色であり、透光性はほとんど見られなかった。次にこの基板を、アニール炉において雰囲気ガスを酸素ガスを10%含む窒素雰囲気として450℃の温度で1時間熱処理した。熱処理後の薄膜電極部分を光学顕微鏡で観察すると、金属光沢を失っており黄色みを帯びた透光性を示した。熱処理後の電極薄膜の断面は図5に示すようになった。

【0044】上記の方法により作製した透光性電極は、熱処理の前後で膜厚の変化はなく、薄膜電極部分の波長450nmの光の透過率は30%であった。AESおよび薄膜XRDの測定結果より、PtTi合金中のTiは酸化されてTiO<sub>2</sub>となり分離されて薄膜表面に存在していた。すなわち、熱処理後の電極薄膜は、図5に示すようなn型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層上の透光性電極を形成する領域にのみPtからなる第1の層10およびTiの酸化物からなる第2の層11を有する積層構造を持つ薄膜となった。更に、実施例1に記述したのと同様の方法で、ドライエッチングにより露出したp型層上にAuBe、Auよりなるp側電極7'を形成した。この基板を切断、マウント、結線して発光素子とした。作製された発光ダイオードは、電流20mAにおける発光出力が80μW、順方向電圧は平均で2.9Vを示した。また、2インチφの基板から16000個のチップが得られ、発光強度が76μWに満たないチップを取り除いたところ収率は96%であった。

【0045】(比較例1) 実施例1と同じ積層構造を持つ半導体基板に、実施例1と同様のパターンの電極を形成した。初めに単層のAu25nmからなる層10のみを蒸着装置を用いて作製した。この基板を500℃の温度で20%の酸素ガスを含むアルゴン雰囲気内で10分間熱処理した後、スパッタ法によってNiO10nmからなる層11を形成した。形成した透光性電極面は青味を帯びた透光性を示した。波長450nmの光の透光率は

50%であった。この試料のGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>とAu界面近くを断面TEMによって観察したところ、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層とAu層の界面に5~6原子層からなるGa酸化物と思われる層が見られた。このような手順で形成された薄膜電極を持つ発光ダイオードを、実施例1と同様にして作製した。作製された発光ダイオードの20mAにおける順方向電圧は平均で4.0Vと実施例1よりも大きかった。同じく20mAにおける発光強度は80μWと実施例1と同等であった。

10 【0046】(比較例2) 実施例1と同じ積層構造を持つ半導体基板に、実施例1と同様のパターンの電極を形成した。半導体側から順にAu25nm、Ni10nmを蒸着装置を用いて形成し、これを酸素20%含むアルゴンガス雰囲気中で500℃にて10分間熱処理した。電極は透光性を示し透過率は45%であった。このような手順で形成された薄膜電極を持つ発光ダイオードを、実施例1と同様にして作製した。作製された発光ダイオードの20mAにおける順方向電圧は平均で3.8Vであり実施例1よりも大きく、順方向電圧が4.0Vを超えるものが全数の45%存在した。発光強度は20μWであり実施例1と同等であった。得られた素子のうち、特に高い順方向電圧を示す素子のGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>とAu界面近くを断面TEMによって観察したところ、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層とAu層の界面の所々に5~6原子層からなるGa酸化物と思われる層が見られた。

20 【0047】(比較例3) 実施例1と同じ積層構造を持つ半導体基板に、実施例1と同じパターンの電極を形成した。半導体側から順にNi10nm、Au25nmを蒸着装置を用いて形成した。形成した電極面はやや金色を帯びた金属光沢を呈した。これをアニール炉を用いて、500℃で酸素を20%含むアルゴン中で10分間熱処理した。熱処理後、全数の約60%の電極は透光性が向上していたが、残りの約40%の電極は金属光沢を保ったままであった。このような手順で形成された薄膜電極を持つ発光ダイオードを、実施例1と同様にして作製した。素子は全部で16000個作成することができたが、20mAにおける発光強度が76μWに満たないものを取り除くと収率は50%であった。

【0048】

40 【発明の効果】本発明によれば、半導体との間に良好な電気接触を示す発光半導体素子用透光性電極を、広い熱処理温度範囲で安定して作製することができる作製方法を提供することができる。その結果、発光強度が高く、順方向電圧の低い発光半導体素子を収率よく製造することができる。

【0049】なお、本発明における実施例は前記の3例に限られるものではなく、例えば、第1の金属としてはPd、Ptなどを用いることもできる。また、第2の金属としては、Co、Sn、Cr、Zn、Cu、Mg、Inなどの金属を用いることができる。また、雰囲気ガス



としても、実施例に示した酸素ガスの他に、水 ( $H_2O$ )、オゾン ( $O_3$ ) などの気体を混合して用いることができる。また、発光素子となる半導体材料としても本実施例に記述した  $GaN$  の他に  $GaAs$ 、 $GaP$ 、 $InGaAs$ 、 $AlInGaP$  などを用いることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で作製した電極のオージェ電子分光による各元素の深さ方向プロファイルを示した図。

【図2】実施例1に係わる電極の形状の平面図。

【図3】実施例1に係わる電極の積層構造の断面図。

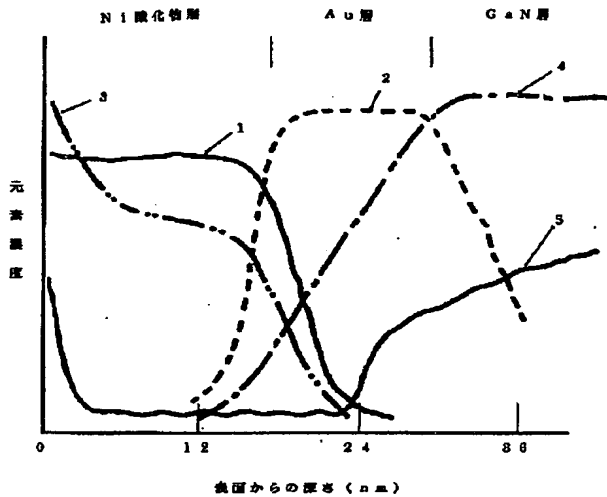
【図4】実施例2に係わる電極の形状の平面図。

【図5】実施例2に係わる電極の積層構造の断面図。

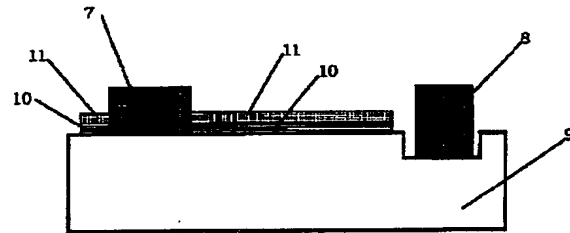
【符号の説明】

- 1 Niのプロファイル
- 2 Auのプロファイル
- 3 Oのプロファイル
- 4 Gaのプロファイル
- 5 Nのプロファイル
- 6 透光性電極
- 7 p側電極用ボンディングパッド
- 7' p側電極
- 8 n側電極
- 8' n側電極用ボンディングパッド
- 9 半導体基板
- 10 第1の金属の層
- 11 第2の金属を含む金属酸化物の層

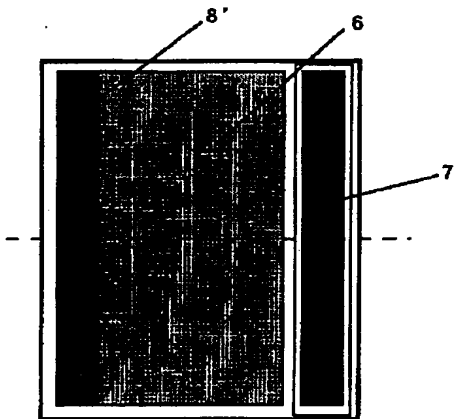
【図1】



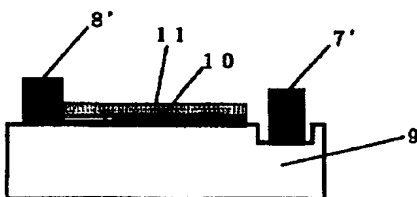
【図3】



【図4】



【図5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**